

PREPREG AND METAL FOIL CLAD LAMINATED PLATE

Publication number: JP2002194121 (A)

Publication date: 2002-07-10

Inventor(s): HIZUME MASAHIRO; KOGASHIWA TAKAAKI; NAGAI KEN +

Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO +

Classification:

- **international:** **C03C12/00; C03C13/00; C08J5/24; H05K1/03; C03C12/00; C03C13/00; C08J5/24; H05K1/03;** (IPC1-7): C03C12/00; C03C13/00; C08J5/24; C08L79/00; H05K1/03

- **European:**

Application number: JP20000394206 20001226

Priority number(s): JP20000394206 20001226

Abstract of **JP 2002194121 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a prepreg for a print wiring material which has good laser beam machining property, low dielectric constant and low dielectric tan δ and which has a printed wiring material for high-density that has excellent heat resistance, and also provide a laminated plate. **SOLUTION:** The prepreg is produced by a process comprising immersing into or applying to a substrate a composition which contains as an essential component a glass powder (A) containing SiO₂ of 50-60 wt.%, B₂O₃ of 15-30 wt.%, and Al₂O₃ of 8-20 wt.%, and a cyanic ester resin (B). The laminated plate for a printed wiring material or a metal foil clad laminated plate is obtained by curing the prepreg.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-194121
(P2002-194121A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J 5/24	C E Z	C 0 8 J 5/24	4 F 0 7 2
C 0 3 C 12/00		C 0 3 C 12/00	4 G 0 6 2
13/00		13/00	
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 M
			6 1 0 R
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-394206 (P2000-394206)

(22) 出願日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 日詰 雅博

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京工場内

(72) 発明者 小柏 尊明

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京工場内

(72) 発明者 永井 憲

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリプレグ及び金属箔張り積層板

(57) 【要約】

【課題】 レーザー加工性が良好で、誘電率や誘電正接の小さい、耐熱性に優れた高密度用プリント配線材料用のプリプレグ、及び積層板を提供する。

【解決手段】 重量%で、 SiO_2 : 50~60%、 B_2O_3 : 15~30%、 Al_2O_3 : 8~20%を必須成分として含有するガラスパウダー (A) とシアン酸エステル樹脂 (B) を必須成分として含有する組成物を、基材に含浸または塗布することを特徴とするプリプレグ、並びに該プリプレグを硬化して得られるプリント配線材料用の積層板、または金属箔張り積層板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、 SiO_2 ：50～60%、 B_2O_3 ：15～30%、 Al_2O_3 ：8～20%を必須成分として含有するガラスパウダー（A）とシアン酸エステル樹脂（B）を必須成分として含有する組成物を、基材に含浸または塗布することを特徴とするプリプレグ。

【請求項2】 該基材の繊維として、重量%で、 SiO_2 ：50～60%、 B_2O_3 ：15～30%、 Al_2O_3 ：8～20%を必須成分として含有するガラス繊維を含有することを特徴とする、請求項1記載のプリプレグ。

【請求項3】 該基材が、重量%で、 SiO_2 ：50～60%、 B_2O_3 ：15～30%、 Al_2O_3 ：8～20%を必須成分として含有するガラスクロス（D）であることを特徴とする、請求項1記載のプリプレグ。

【請求項4】 該ガラスクロス（D）が、物理的に開繊処理を施し、かつシランカップリング剤で表面処理されたものであることを特徴とする、請求項3記載のプリプレグ。

【請求項5】 該組成物に、エポキシ樹脂（C）を含有することを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項6】 該ガラスパウダー（A）の配合量が、シアン酸エステル樹脂（B）とエポキシ樹脂（C）の合計量100重量部に対し、10～120重量部であることを特徴とする、請求項5に記載のプリプレグ。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のプリプレグを硬化して得られることを特徴とするプリント配線材料用の積層板、または金属箔張り積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー加工性や誘電特性に優れる、プリント配線材料用のプリプレグ及び積層板に関する。本発明で用いる樹脂組成物から得られる硬化物は、レーザー加工性が良好で、誘電率や誘電正接が小さく、耐熱性に優れていることから、高密度用プリント配線材料用途への使用に好適である。

【0002】

【従来の技術】電子機器用のプリント配線板材料として、ガラスクロスに、エポキシ樹脂系、BT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂系等の熱硬化性樹脂を、含浸、加熱乾燥して得られるプリプレグ、該プリプレグを、加熱硬化した積層板、該積層板と該プリプレグとを組み合わせ、加熱硬化した多層板が広く使用されている。近年、電子機器における高密度化の進展に伴い、配線パターンの細密化やスルーホールの小径化、信号伝播速度の高速化と信号の高周波化等に対応するため、プリント配線材料では、低誘電率化及び低誘電正接化や、耐熱性の向上が不可欠となり、更なる小径化を目的に、レーザーによるスルーホール加工やブラインドビアホール（BVH）加工も検討されている。

【0003】低誘電率と高耐熱性を有するプリント配線板材料としては、BT樹脂、不飽和基含有ポリフェニレンエーテル樹脂、マレイミド樹脂等が実用化されているが、これらの既存製品では、レーザー加工性が十分ではなく、また、熱硬化性樹脂に無機充填剤を配合することで、レーザー加工性を向上させる手法が、特開平11-220243、同11-330310に開示されているが、レーザー加工性は向上するものの、誘電率の増大は避けられず、更なる改善が必要であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】現状のプリント配線板材料では、低誘電率や高耐熱性を有する材料は知られているが、同時にレーザー加工性に優れる材料は、ほとんど見当たらない。本発明は、レーザー加工性や誘電特性に優れた高密度用プリント配線板材料の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定のガラスパウダーとシアン酸エステル樹脂を必須成分とする組成物から得られる硬化物は、レーザー加工性や誘電特性に優れ、プリント配線板材料用途への使用に好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、重量%で、 SiO_2 ：50～60%、 B_2O_3 ：15～30%、 Al_2O_3 ：8～20%を必須成分として含有するガラスパウダー（A）とシアン酸エステル樹脂（B）を必須成分として含有する組成物を、基材に含浸または塗布することを特徴とするプリプレグ、並びに該プリプレグを硬化して得られる電気絶縁材料用の積層板、または金属箔張り積層板である。

【0006】

【発明実施の形態】本発明において使用されるガラスパウダー（A）とは、重量%で、 SiO_2 ：50～60%、 B_2O_3 ：15～30%、 Al_2O_3 ：8～20%を必須成分として含有する粉末状の物質であれば、特に限定されるものではない。上記以外のガラスパウダー（A）の成分としては、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などが例示され、各々0～10%程度（ CaO ：0～15%程度）含有させることが可能である。ガラスパウダー（A）の具体例としては、日東紡からNEパウダーとして市販されているガラスパウダーなどが挙げられる。ガラスパウダー（A）の平均粒子径は、0.2～20 μm 、好ましくは0.5～10 μm の範囲であり、粒度分布や平均粒子径を変化させたものを、適宜組み合わせ使用することも可能である。

【0007】本発明のガラスパウダー（A）は、シランカップリング剤などの表面処理剤で、カップリング処理を施したものが好適である。これらの表面処理剤は、周知であり、一般に使用されているものであれば、特に限定はされるものではない。表面処理剤の代表例としては、有機シラン系、有機チタネート系、有機アルミニウ

10

20

30

40

50

ム系などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜組み合わせ使用することも可能である。ガラスパウダー(A)の配合量は、シアン酸エステル樹脂(B)とエポキシ樹脂(C)の合計量100重量部に対し、10~120重量部、好ましくは、20~100重量部であり、上記の下限未満では、レーザー加工性の改善効果が乏しく、上限を超えると基材への塗布性が低下する。

【0008】本発明において使用されるシアン酸エステル樹脂(B)とは、1分子中に2個以上のシアネート基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては、1,3-又は1,4-ジシアネートベンゼン、1,3,5-トリシアネートベンゼン、1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6-又は2,7-ジシアネートナフタレン、1,3,6-トリシアネートナフタレン、4,4'-ジシアネートビフェニル、ビス(4-ジシアネートフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-シアネートフェニル)プロパン、4,4'-メチレンビス(2,6ジメチルフェニルシアネート)、2,2'-ビス(3,5-ジプロモ-4-シアネートフェニル)プロパン、ビス(4-シアネートフェニル)エーテル、ビス(4-シアネートフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアネートフェニル)スルホン、トリス(4-シアネートフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアネートフェニル)ホスフェート、テトラメチルビフェニルシアネート、ヘキサメチルビフェニルシアネート；ノボラックやリン含有ノボラック、熱可塑性樹脂のオリゴマー(例えばポリフェニレンエーテル、ヒドロキシポリスチレンなど)などとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。

【0009】また、これらシアン酸エステル化合物のシアネート基の三量化によって形成されるトリアジン環を有する重量平均分子量500~5000のプレポリマーが好適に使用される。プレポリマーの製法としては、上記のシアン酸エステルモノマーを、例えば鉍酸、ルイス酸等の酸類；ナトリウムアルコラートなど、第三級アミン類などの塩、炭酸ナトリウムなどの塩類などを触媒として重合させることにより得られる。本発明のシアン酸エステル樹脂(B)には、必要に応じて、シアン酸エステル樹脂(B)の硬化剤、硬化促進剤を併用することが可能である。これらは、シアン酸エステル樹脂(B)の硬化剤、硬化促進剤に一般に使用されるものであれば、特に限定されるものではない。これらの代表例としては有機金属塩、イミダゾール類、第3級アミンなどが挙げられる。

【0010】本発明における好ましい態様であるエポキシ樹脂(C)とは、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その代表例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキ

シ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、シクロペンタジエン型エポキシ樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂；ブタジエンなどの二重結合をエポキシ化したポリエポキシ化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジル化合物などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。本発明のエポキシ樹脂(C)には、必要に応じて、エポキシ樹脂(C)の硬化剤、硬化促進剤を併用することが可能である。これらは、エポキシ樹脂(C)の硬化剤、硬化促進剤に一般に使用されるものであれば、特に限定されるものではない。これらの代表例としては、アミン化合物、フェノール化合物、酸無水物、イミダゾール類、第3級アミンなどが例示される。

【0011】本発明の組成物には、所期の特性が損なわれない範囲において、所望に応じ、種々の化合物を配合することも可能である。これらは、周知であり、一般に使用されているものであれば、特に限定されるものではない。化合物の代表例としては、マレイミド樹脂、不飽和ポリエステルなどの重合性二重結合含有モノマー類及びそのプレポリマー類、ポリブタジエン、エポキシ化ブタジエン、マレイン化ブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソプレン、スチレン-イソプレンゴム、ブチルゴム、フッ素ゴム、天然ゴムなどの低分子量液状~高分子量のエラストマー類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、ポリエチレン-プロピレン共重合体、4-フッ化エチレン-6-フッ化エチレン共重合体類；ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイドなどの高分子量プレポリマー若しくはオリゴマー、ポリウレタン、シリコン系化合物等が例示され、所望により、適宜組み合わせ使用することも可能であり、反応基を有する化合物の場合は、必要に応じて、硬化剤や硬化促進剤を、適宜配合することも可能である。

【0012】本発明の組成物には、所期の特性が損なわれない範囲において、難燃剤、充填剤、添加剤などの併用も可能である。これらは、周知であり、一般に使用されているものであれば、特に限定されるものではない。難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水和物、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛などのモリブデン化合物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛などの無機物、リン酸エステル、リン酸メラミンなどのリン化合物、メラミンやベンゾグアナミン変性などの窒素含有

化合物などが、充填剤としては、天然シリカ、焼成シリカ、アモルファスシリカ、ホワイトカーボン、酸化チタン、カオリン、クレー、タルク、焼成カオリン、焼成クレー、焼成タルク、ウオラストナイト、天然マイカ、合成マイカ、アルミナ、ガラス短繊維、ガラス微粉末、中空ガラスなどが例示され、その他添加剤としては、ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ヒンダートフェノール、スチレン化フェノールなどの酸化防止剤、チオキサントン系などの光重合開始剤、スチルベン誘導体などの蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤、チクソ性付与剤などを、所望に応じて、適宜組み合わせ使用することも可能である。

【0013】本発明において、必要に応じて、有機溶剤を使用するが、その種類としては、シアン酸エステル樹脂(B)と相溶するものであれば、特に限定されるものではない。その具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。単独もしくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。基材への含浸性を重視する場合は、沸点120~200℃程度の溶剤を併用することが好適である。

【0014】本発明の基材としては、各種のプリント配線材料用積層板に用いられている周知のものを使用することが可能である。基材に使用する繊維の代表例としては、Eガラス、Dガラス、Sガラス、NEガラス、クォーツなどの無機繊維、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどの有機繊維などが例示され、目的とする成形物の用途や性能により適宜選択され、単独もしくは、2種類以上を組み合わせて使用することも可能である。より好適な繊維としては、重量%で、 SiO_2 : 50~60%、 B_2O_3 : 15~30%、 Al_2O_3 : 8~20%を必須成分として含有するガラス繊維が挙げられる。該ガラス繊維の他の成分としては、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などが例示され、各々0~10%程度(CaO : 0~15%程度)含有させることが可能である。基材の形状としては、織布(クロス)、不織布、ロービング、チョプドストランドマット、サーフェシングマットなどが例示され、より好適な形状としては、織布(クロス)が挙げられる。基材の厚みについては、特に制限はないが、通常0.02~0.5mm程度を使用する。またガラスパウダー(A)と同様に、シランカップリング剤などの表面処理剤で、カップリング処理を施したものが好適である。

【0015】本発明の好適な態様であるガラスクロス(D)とは、重量%で、 SiO_2 : 50~60%、 B_2O_3 : 15~30%、 Al_2O_3 : 8~20%を必須成分として含有するガラスクロスであれば、特に限定されるものではない。上記以外のガラスクロス(D)の成分とし

ては、 TiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などが例示され、各々0~10%程度(CaO : 0~15%程度)含有させることが可能である。ガラスクロス(D)の具体例としては、日東紡からNEクロスとして市販されているガラスクロスなどが挙げられる。また、本発明のガラスクロス(D)については、物理的に開繊処理されたものが、得られる積層材料の、吸湿耐熱性、耐マイグレーション性、電気絶縁信頼性などの面で、好適である。開繊処理の手法としては、ガラスクロスメーカーで、一般に行われている方法であれば、特に限定はされるものではない。具体的には、超音波加工、高圧水加工、機械加工などが例示される。

【0016】本発明のガラスクロス(D)は、シランカップリング剤などの表面処理剤で、カップリング処理を施したものが好適である。これらの表面処理剤は、周知であり、一般に使用されているものであれば、特に限定はされるものではない。カップリング剤の代表例としては、有機シラン系では、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン系、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β -メトキシエトキシ)シランなどのビニルシラン系、 N - β -(N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩などのカチオンニックシラン系、フェニルシラン系などが例示され、他に有機チタネート系や有機アルミニウム系などが挙げられ、1種もしくは2種以上を適宜組み合わせ使用することも可能である。

【0017】本発明のガラスパウダー(A)とシアン酸エステル樹脂(B)を必須成分とする組成物を、基材に含浸または塗布させた後、通常100~200℃の乾燥機中で、1~30分加熱させる方法などにより、半硬化(Bステージ化)して、本発明のプリプレグを製造する。基材に対する組成物の付着量は、プリプレグの樹脂含有率(ガラスパウダー等無機充填剤を含む)で20~90重量%の範囲である。

【0018】本発明の金属箔張り積層板は、前述の本発明のプリプレグを用いて積層成形したものである。具体的には本発明のプリプレグを適宜、1枚ないし複数枚以上を重ね、所望によりその片面もしくは両面に、銅やアルミニウムなどの金属箔を配置した構成で、積層成形することにより製造する。使用する金属箔は、電気絶縁材料用途に用いられているものであれば特に限定はされるものではない。成形条件としては、通常のプリント配線材料用積層板及び多層板の手法が適用できる。例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機などを使用し、温度: 100~300℃、圧力: 2~100kg/cm²、加熱時間: 0.05~5時間の

範囲が一般的である。また、本発明のプリプレグと別途作成した内層用の配線板を組み合わせ、積層成形することにより、多層板を製造することができる。以下に、実施例、比較例を示し、本発明を詳細に説明する。

【0019】

【実施例】 実施例 1

2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパン 60重量部、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン 40重量部を 150℃で、4時間反応し、プレポリマー化を行った後、メチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解後、NEパウダー(PFN4・EQ800、平均粒子径: 3.5 μm、日東紡製) 30重量部、オクチル酸亜鉛 0.04重量部を混合してワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのEガラスクロス(251AS450AW、重量: 104 g/m²、旭シェーベル製)に含浸塗工し、160℃で加熱乾燥して、樹脂含有量(無機充填剤を含む、以下同様) 46重量%のプリプレグを得た。このプリプレグを4枚重ね、この上下に、厚さ12 μmの電解銅箔を配置し、圧力30 kg/cm²、温度200℃で、120分間プレスを行い、厚さ0.4 mmの銅張積層板を得た。

【0020】 実施例 2

2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンのプレポリマー(BT2070、重量平均分子量: 2100、三菱ガス化学製) 40重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート1001、エポキシ当量: 480、油化シェルエポキシ製) 30重量部、フェノールノボラックエポキシ樹脂(エピコート154、エポキシ当量: 178、油化シェルエポキシ製) 30重量部をメチルエチルケトンに溶解後、NEパウダー(PFN4・EQ800) 50重量部、2-メチル-4-メチルイミダゾール 0.02重量部を混合してワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのNEクロス(NEA2116S101、重量: 95 g/m²、日東紡製)に含浸塗工し、140℃で加熱乾燥して、樹脂含有量 46重量%のプリプレグを得た。このプリプレグを4枚重ね、実施例1と同様にして、厚さ0.4 mmの銅張積層板を得た。

【0021】 実施例 3

クレゾールノボラックとクロルシアンから得られるノボラックシアネートのプレポリマー(CT-90、重量平均分子量: 2800、ロンザ製) 30重量部、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン 20重量部、ビフェニル型エポキシ樹脂(YX4000、エポキシ当量: 195、油化シェルエポキシ製) 30重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(ESCN220H、エポキシ当量: 212、住友化学製) 20重量部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解後、NEパウダー(PFN4・EQ800) 80重量部、オクチル酸亜鉛 0.02重量部を混合してワニスを得た。この

ワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのNEクロス(NEA2116S101)に含浸塗工し、150℃で加熱乾燥して、樹脂含有量 47重量%のプリプレグを得た。このプリプレグを4枚重ね、実施例1と同様にして、厚さ0.4 mmの銅張積層板を得た。

【0022】 実施例 4

2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンとノボラックシアネート(PT-30、ロンザ製)のプレポリマー(配合比1:1、重量平均分子量: 2400) 30重量部、リン含有エポキシ樹脂(FX279B、エポキシ当量: 308、東都化成製) 70重量部をキシレンに溶解後、NEパウダー(PFN4・EQ800) 40重量部、水酸化アルミニウム(CL303、平均粒子径: 3 μm、住友化学製) 10重量部、ジメチルベンジルアミン 0.01重量部を混合してワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのNEクロス(NEA2116S101)に含浸塗工し、140℃で加熱乾燥して、樹脂含有量 48重量%のプリプレグを得た。このプリプレグを4枚重ね、実施例1と同様にして、厚さ0.4 mmの銅張積層板を得た。

【0023】 実施例 5

2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンのプレポリマー(BT2070) 40重量部、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン10重量部、ブロム化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エピクロン152、エポキシ当量: 360、大日本インキ製) 35重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(ESCN220H) 15重量部をメチルエチルケトンに溶解後、NEパウダー(PFN4・EQ800) 50重量部、オクチル酸亜鉛 0.02重量部を混合してワニスを得た。このワニスを、メチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのNEクロス(NEA2116S101)に含浸塗工し、150℃で加熱乾燥して、樹脂含有量 48重量%のプリプレグを得た。このプリプレグを3枚重ね、実施例1と同様にして、厚さ0.4 mmの銅張積層板を得た。

【0024】 比較例 1

実施例2において、NEパウダーを使用せず、それ以外は、実施例2と同様に行い、樹脂含有量 44重量%のプリプレグを得た。このプリプレグを4枚使用し、実施例1と同様にして、厚さ0.4 mmの銅張積層板を得た。

【0025】 比較例 2

実施例3において、NEパウダーの代わりに水酸化アルミニウム(CL303)を使用する以外は、実施例3と同様に行い、樹脂含有量 46重量%のプリプレグを得た。このプリプレグを4枚使用し、実施例1と同様にして、厚さ0.4 mmの銅張積層板を得た。

【0026】 比較例 3

ブロム化ビスフェノールA系エポキシ樹脂（エピコート5046、エポキシ当量：480、油化シェルエポキシ製）90重量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ESC N220H）10重量部、ジシアンジアミド3重量部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解し、NEパウダー（PFN4・EQ800）50重量部、2-メチルー4-メチルイミダゾール0.06重量部を混合してワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのEガ *

* ラスクロス（251AS450AW）に含浸塗工し、160℃で加熱処理を行い、樹脂含有量48重量%のプリプレグを得た。このプリプレグを4枚重ね、この上下に、厚さ12μmの電解銅箔を配置し、170℃、30Kg/cm²で90分間積層成形し、厚さ0.4mmの銅張積層板を得た。実施例、及び比較例で得られた積層板の評価結果を下記の表に示した。

【0027】

【表1】

	半田耐熱性 260℃, 10min	誘電率 1 M z	誘電正接 1 M z	T g DMA	レーザー加工性	
					孔内壁形状	最大孔径
実施例 1	異常無し	4.3	0.009	244	えぐれ小	120 μ m
実施例 2	異常無し	4.1	0.005	215	えぐれ微小	110
実施例 3	異常無し	3.9	0.005	223	えぐれ微小	110
実施例 4	異常無し	4.1	0.006	209	えぐれ微小	110
実施例 5	異常無し	4.0	0.005	221	えぐれ微小	110
比較例 1	異常無し	4.0	0.006	212	えぐれ大	160
比較例 2	ふくれ発生	4.5	0.007	225	えぐれ微小	110
比較例 3	異常無し	4.6	0.014	153	えぐれ微小	110

【0028】（評価方法）

- ・半田耐熱性 : J I S C 6 4 8 1 に準拠
- ・誘電率、誘電正接 : J I S C 6 4 8 1（パターンブリッジ法）に準拠
- ・T g : J I S C 6 4 8 1 に準拠
- ・レーザー加工性 : 銅張り積層板の表裏面に、レーザーシート（L S E 3 0、L S E 9 0、三菱ガス化学製）を貼りつけ、炭酸ガスレーザーを使用し、孔径0.1mmのスルーホール孔加工を実施、発生する銅箔のバリを除去するため、ソフトエッチング処理法にて、銅箔厚みが3μmになるまでエッチング後、メッキ処理を行い、2※

※ 0孔について断面観察を実施した際の、孔形状、並びに最大孔径の平均値（四捨五入）。

【0029】

- 30 【発明の効果】本発明による特定のガラスパウダーとシアン酸エステル樹脂を必須成分とする組成物から得られるプリプレグ、並びに該プリプレグを硬化した金属張り積層板は、レーザー加工性が良好で、誘電率や誘電正接が小さく、耐熱性に優れていることから、高密度用プリント配線材料用途への使用に好適であり、工業的な実用性は、極めて高いものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H 0 5 K 1/03

識別記号
6 1 0

F I
H 0 5 K 1/03

ターコード（参考）

6 1 0 T
6 1 0 L

// C 0 8 L 79:00

C 0 8 L 79:00

F ターム(参考) 4F072 AB09 AB30 AC06 AD11 AD23
AG03 AL09 AL13
4G062 AA05 AA10 AA18 BB05 CC01
DA06 DB03 DB04 DC04 DD01
DE01 DF01 EA01 EA02 EA03
EA10 EB01 EB02 EB03 EC01
EC02 EC03 ED01 ED02 ED03
EE01 EE02 EE03 EE04 EF01
EG01 FA01 FA10 FB01 FB02
FB03 FC01 FD01 FE01 FF01
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01
GA01 GA10 GB01 GC01 GD01
GE01 HH01 HH03 HH05 HH07
HH09 HH11 HH13 HH15 HH17
HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07
KK10 MM40 NN29 NN40